

# Untersuchungen der optischen Eigenschaften farbiger Kaliumchloratkristalle

Cario, Günther  
Euler, J.  
Fricke, H.

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 3, 1951, S. 21-33



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Untersuchung der optischen Eigenschaften farbiger Kaliumchloratkristalle

Von G. Cario, J. Euler und H. Fricke

Mit 8 Abbildungen

*Abstract: On crystallizing  $KClO_3$  from a solution, there are formed monocline crystal plates which strike by their bright coloured reflectibility. Previous publications by other authors explained this appearance to be an interference phenomenon, caused by strata structure of the plates consisting of twin lamellae with alternating refractive index. The present authors have investigated thoroughly the optical properties of such crystals. The accordance of the measured values with a simple lattice theory is satisfactorily up to angles of incidence of  $45^\circ$ . For still greater angles the double refraction of  $KClO_3$  must be accounted for. In a paper by G. Becker to be published soon it will be shown that even the phenomena in polarized light can be explained by a theory of such type. Further discussion shows that discrepancies caused by lattice disturbances are of minor importance. A further publication will deal with the question of the mechanism of formation of these regularly structured strata containing up to 1000 such reflecting layers.*

## 1.

Läßt man eine heiße, gesättigte Lösung von Kaliumchlorat kristallisieren, so erscheinen einige der gebildeten Kristalle farbig. Im Spektroskop besteht das von diesen farbigen Kristallen reflektierte Licht nur aus einem oder mehreren schmalen Wellenlängenbereichen. Dreht man einen solchen Kristall in seiner Plattenebene, so ist die farbige Reflexion am intensivsten bei Beobachtung in Richtung der längeren Diagonale\*). In Richtung der kürzeren Diagonalen verschwindet die Farberscheinung völlig.

G. G. Stokes<sup>1)</sup> beschreibt diese Erscheinung und führt sie darauf zurück, daß im Inneren dieser Kristalle eine Lamelle von der optischen Dicke einer halben Wellenlänge des reflektierten Lichtes sich in Zwillingsstellung zum Gesamtkristall befindet. Nach Lord Rayleigh<sup>2)</sup> kann jedoch durch nur eine Lamelle in Zwillingsstellung das Reflexionsphänomen (man findet Kristalle, die nur in einem Bereich von  $10 \text{ \AA}$  reflektieren) nicht erklärt werden. Er nimmt vielmehr an, daß eine völlig regelmäßige Lamellenstruktur über einen großen Dickenbereich aufrecht erhalten ist. Damit kann er die Ergebnisse seiner Beobachtungen weitgehend erklären. R. W. Wood<sup>3)</sup> untersucht Kristalle, die im sichtbaren und nahen UV. mehrere eng begrenzte Reflexionsgebiete aufweisen. Er findet, daß diese Reflexionsbereiche miteinander durch die Beziehung  $2D = 2hn = m_k \lambda_k$  verknüpft sind, worin  $h$  die Dicke einer Lamelle,  $n$  der mittlere Brechungsindex,  $\lambda_k$  die Wellenlänge des Schwerpunktes eines Reflexionsbereiches und  $m_k$  eine Laufzahl ist. Die Annahme von Lord Ray-

\*) Nur für Einfall des Lichtes in dieser Richtung gelten die unter (3) entwickelten Formeln.

leigh wird durch eine Arbeit des jüngeren Lord Rayleigh<sup>4)</sup> gestützt, der Dünnschliffe von Kaliumchloratkristallen im polarisierten Licht mikroskopisch untersucht. Er findet, bei farbigen Kristallen das Bild von zahlreichen hellen und dunklen Streifen annähernd gleichen Abstandes parallel zur Oberfläche durchzogen. Bei nicht farbig reflektierenden Kristallen treten diese Streifen nur vereinzelt auf. In der vorliegenden Arbeit werden die optischen Eigenschaften farbiger Kristalle eingehend untersucht.

## 2.

KClO<sub>3</sub> kristallisiert in monoklinem Typus unter bevorzugter Ausbildung der (001)-Ebene in dünnen Platten, die meist unter 1 mm dick sind. Dabei ist es in der Ausbildung seiner Kristalltracht nach H. E. Buckley<sup>5)</sup> sehr unempfindlich gegen Fremd Beimengungen. Bei der Kristallisation in einem Glasgefäß bilden sich zunächst dünne Kristallblättchen, die die Farben dünner Blättchen zeigen und sich unter der Wirkung der Konvektionsströmung durchbiegen. Sie werden im folgenden als junge Kristalle bezeichnet. Erst nach Ablagerung am Boden setzt das Dickenwachstum merklich ein. Dabei verlieren die meisten von ihnen ihre farbige Reflexion. Nur bei einem Bruchteil von weniger als 0,1% bleibt sie nicht nur erhalten, sondern wird bei zunehmender Dicke wesentlich farbkraftiger. Die größten und meisten farbigen Kristalle erhält man nach den angestellten Versuchen beim Ausgehen von einer bei 60° gesättigten Lösung. Die erzielte Größe liegt jedoch auch dann nur wenig über der von R. W. Wood angegebenen Fläche von 0,7 cm<sup>2</sup>\*). Die jungen Kristalle zeigen in einem Taschenspektroskop nach unseren Beobachtungen sämtlich ein gut reflektiertes Band, das eine Breite von 500 bis 1000 Å hat. Versuche, die Kristallisation mit einem als Keim stationierten jungen Kristall durchzuführen, schlugen fehl, da sich die Lösung stets in einem Zustande starker Übersättigung befindet. Jede Störung führt zur Abscheidung eines feinkristallinen Niederschlages, der den jungen Kristall bedeckt und ein Weiterwachsen verhindert. Die Untersuchungen mußten deshalb an alten Kristallen durchgeführt werden, die vorsichtig nach Beendigung der Kristallisation von der Hauptmasse der nicht farbigen und stark verwachsenen Kristalle getrennt werden konnten.

## 3.

Der Erklärung und Ordnung der Untersuchungsergebnisse liegt die Annahme Lord Rayleighs, die Existenz einer Lamellenstruktur, zugrunde. Man kann das ganze Problem für Einfall des Lichtes in der längeren Diagonalen am einfachsten dadurch erfassen, daß man jeder Lamelle einen gleichen mittleren Brechungsindex und jeder Grenzfläche ein gleiches Reflexionsvermögen zuschreibt. Das Reflexionsvermögen ist aber so klein, daß Mehrfachreflexionen vernachlässigt werden können, sofern man bei Einfallswinkeln unter 50° bleibt.

\*) Der größte erreichte Kristall ohne Verwachsungen hatte eine Plattenfläche von rund 2 cm<sup>2</sup>.

Als Bezeichnungen seien eingeführt:

$r_1^{\frac{1}{2}}$  = Amplitude der an der Oberfläche reflektierten Welle,

$r_2^{\frac{1}{2}}$  = Amplitude der im Inneren des Kristalls reflektierten Wellen,

$d_1$  und  $d_2$  = die entsprechenden Durchlässigkeiten,

$2\delta_1$  und  $2\delta_2$  = die Phasenverzögerungen der an der ersten Lamelle reflektierten Welle gegenüber einer an der Oberfläche reflektierten\*),

$2p$  = Zahl der beteiligten Lamellen.

Die Aufsummierung ergibt für die Intensität des reflektierten Lichtes

$$2I = \frac{d_1^2 [r_2^2 + 4d_2 r_2 \cos^2 \delta_2] [(1 - d_2^{2p})^2 + 4d_2^{2p} \sin^2 p(\delta_1 + \delta_2)]}{(1 - d_2^2)^2 + 4d_2^2 \sin^2 (\delta_1 + \delta_2)} \quad (1)$$

Diese Funktion hat ein Hauptmaximum, wenn  $(\delta_1 + \delta_2) = m\pi$  ist. Für kleine Einfallswinkel ist  $4r_2^3$  gegenüber  $4d_2 r_2 \cos^2 \delta_2$  zu vernachlässigen. Die so vereinfachte Funktion hat für  $\delta_{1,2} = m\pi$  ein Hauptmaximum.

$$\begin{cases} \text{Für } 2p\delta_{1,2} = (2pm + \frac{1}{2} \pm k)\pi \text{ ergeben sich Nebenmaxima,} \\ \text{für } 2p\delta_{1,2} = (2pm \pm k)\pi \text{ liegen Minima vor.} \end{cases} \quad (2)$$

Zwischen  $\delta_{1,2}$  und dem Einfallswinkel  $\alpha$  besteht die Beziehung:

$$\delta_{1,2} = \frac{2\pi h \sqrt{n^2 - \sin^2 \alpha}}{\lambda}, \quad (3)$$

was sich für kleine Einfallswinkel zu

$$\delta = \frac{2\pi h n}{\lambda} \quad (3a)$$

vereinfacht.

Die Bedingungen für ein Hauptmaximum lauten demnach:

$$\lambda = \frac{2hn}{m} \quad (3b)$$

für das erste Minimum im Gebiet kürzerer bzw. längerer Wellenlängen

$$\lambda_1 = \frac{4p h n}{2pm + 1} \text{ bzw. } \lambda_2 = \frac{4p h n}{2pm - 1} \quad (4)$$

Die Breite des reflektierten Bandes bildet damit eine Möglichkeit zur Bestimmung der Zahl der beteiligten Lamellen, und zwar ist die Bestimmung um so genauer, je mehr man sich dem senkrechten Einfall nähert. Der Einfallswinkel  $0^\circ$  ist jedoch nicht zu verwirklichen, da für ihn jegliche Interferenzerscheinungen verschwinden.

Für nahezu senkrechten Einfall erhält man mit genügender Genauigkeit  $2p = 2\lambda/\Delta\lambda m$ , worin  $\Delta\lambda$  die Breite zwischen den ersten beiden Minima und  $m$  eine Laufzahl ist, die die Ordnung der Interferenz angibt.

\*) Die Annahme unterschiedlicher Verzögerungen  $2\delta_1$  und  $2\delta_2$ , wobei der Index 1 bei durchgehender Numerierung der Lamellen für die ungeradzahligen, der Index 2 für die geradzahligen gilt, stellt ein Zugeständnis dieser stark vereinfachten Theorie an die Zwillingsstruktur dar. Hierdurch können einige bei größeren Einfallswinkeln auftretende zusätzliche Reflexionen erklärt werden. Für kleine Einfallswinkel ist jedoch  $\delta_1 = \delta_2$ .

## 4.

Zur Untersuchung der Kristalle wurden im wesentlichen zwei Anordnungen benutzt. Um einen schnellen Überblick über die Winkelabhängigkeit der Reflexionsmaxima bzw. Durchlässigkeitsminima zu erhalten, diente die Anordnung nach Abb. 1. Dabei wird der Krater einer Bogenlampe mit einem Achromaten I auf eine Lochblende von 1 mm Durchmesser abgebildet, die ihrerseits stark vergrößert in ein Objektiv III abgebildet wird. Dieses vereinigt das einfallende, nahezu parallele Licht auf dem Kristall in einem Punkt geringen Durchmessers. Der Kristall selbst steht bei der Beobachtung in durchfallendem Licht mit seiner Plattenebene senkrecht zur optischen Achse, für die Reflexionsbeobachtung unter  $45^\circ$  dazu. Das den Kristall durchsetzende bzw. von ihm reflektierte Licht wird von einem Objektiv IV wieder parallel gemacht, ein Achromat V bildet die Hauptebene dieses Objektivs auf den Spektrographenspalt ab.

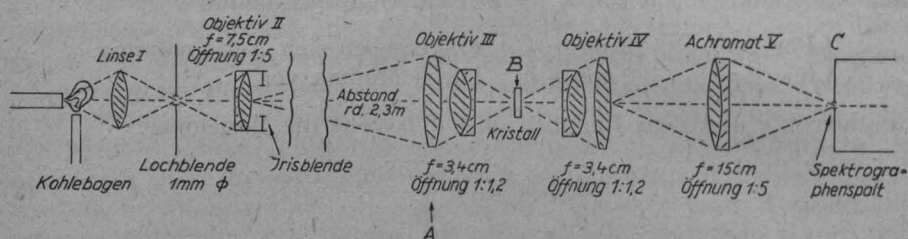


Abb. 1. Optische Anordnung zur Erzielung von Übersichtsaufnahmen in durchfallendem Licht. Bei Beobachtung in Reflexion wird der Strahlengang bei A und B rechtwinklig geknickt.

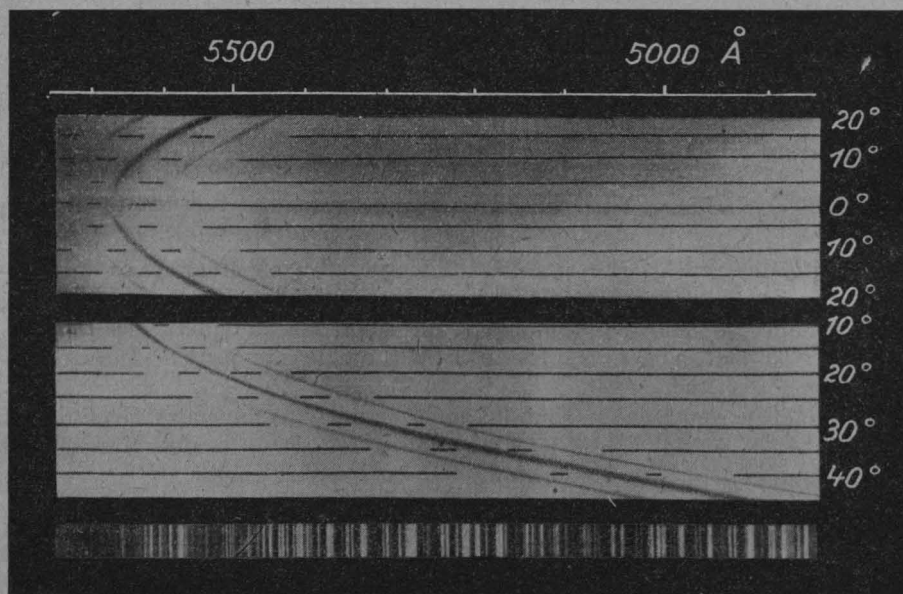


Abb. 2. Mit der Anordnung Abb. 1 erhaltene Übersichtsaufnahme, Photographisches Positiv, Durchsicht. Man erkennt das von zwei Nebenmaximis begleitete Hauptmaximum. Bei senkrechter Inzidenz ( $0^\circ$ ) verschwindet die Interferenzerscheinung völlig.

Verwendet wurden für Aufnahmen im sichtbaren Spektralbereich der Spektrograph GH von Steinheil mit drei Glasprismen und verschiedenen Brennweiten bzw. im UV. der Quarzspektrograph E 2 von Hilger. Während bei dieser Anordnung der Kristall in einem Punkt unter verschiedenen Winkeln durchsetzt wird, eine Aufnahme mit dem Spektrographen also einen gewissen Winkelbereich, der in Durchsicht maximal von  $-20^\circ$  bis  $+20^\circ$ , in Reflexion von  $2^\circ$  bis  $42^\circ$  geht, erfaßt, dient die Anordnung nach Abb. 3 der genauen Messung für einen bestimmten Einfallswinkel. Hierzu wird der Kristall bei festem, durch ein gutes Goniometer auf weniger als  $1/10^\circ$  festgelegtem Winkel von nahezu parallelem Licht getroffen und die Plattenoberfläche mit einem Achromaten auf den Spektrographenspalt abgebildet.

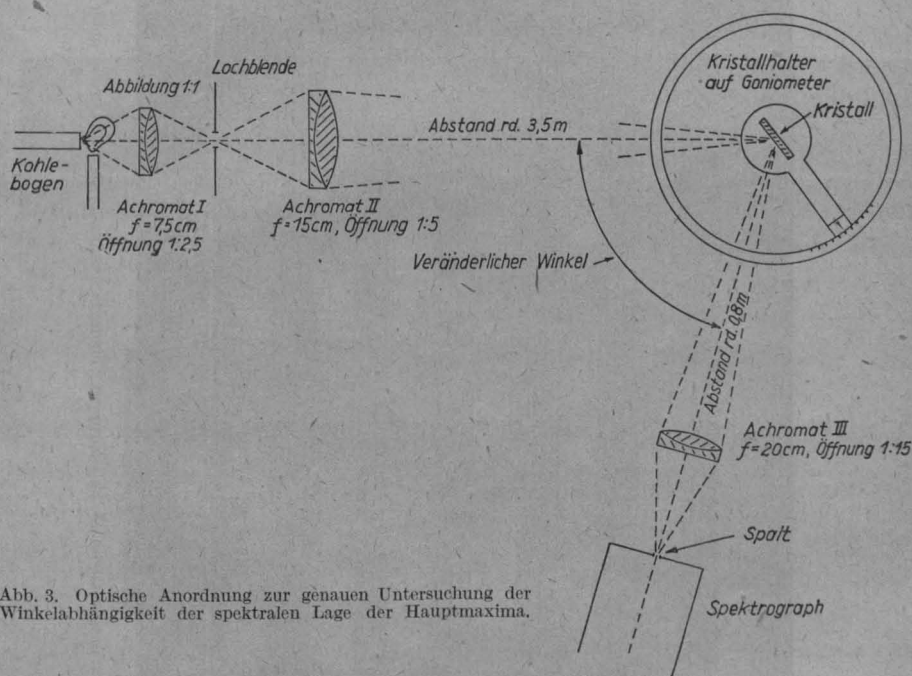


Abb. 3. Optische Anordnung zur genauen Untersuchung der Winkelabhängigkeit der spektralen Lage der Hauptmaxima.

Die Untersuchung einer großen Zahl von Kristallen zeigt, daß die unter Annahme eines regelmäßigen Schichtgitters nach (3b) und (4) zu erwartenden einfachen Erscheinungen nur in seltenen Fällen exakt erhalten werden. Man findet vielmehr oft eine Vielzahl von unsymmetrischen Liniengruppen; man kann die Kristalle sogar je nach dem Grad der Erfüllung der durch die Theorie vorausgesagten Erscheinungen in gewisse Gruppen ordnen. Die erste Gruppe umfaßt Kristalle, die eine Vielzahl unsymmetrischer Liniengruppen reflektieren (Abb. 4). Bei ihnen wird nur die Winkelabhängigkeit (3) eingehalten, und zwar ist bis zu Einfallswinkeln von ungefähr  $45^\circ$  keine Abweichung von der Theorie festzustellen. Dies gilt selbstverständlich nur mit einem wellenlängenabhängigen Brechungsindex  $n(\lambda)$ . Die Mehrzahl aller farbigen Kristalle gehört zu dieser Gruppe. Auch anscheinend farblose Kristalle zeigen diese

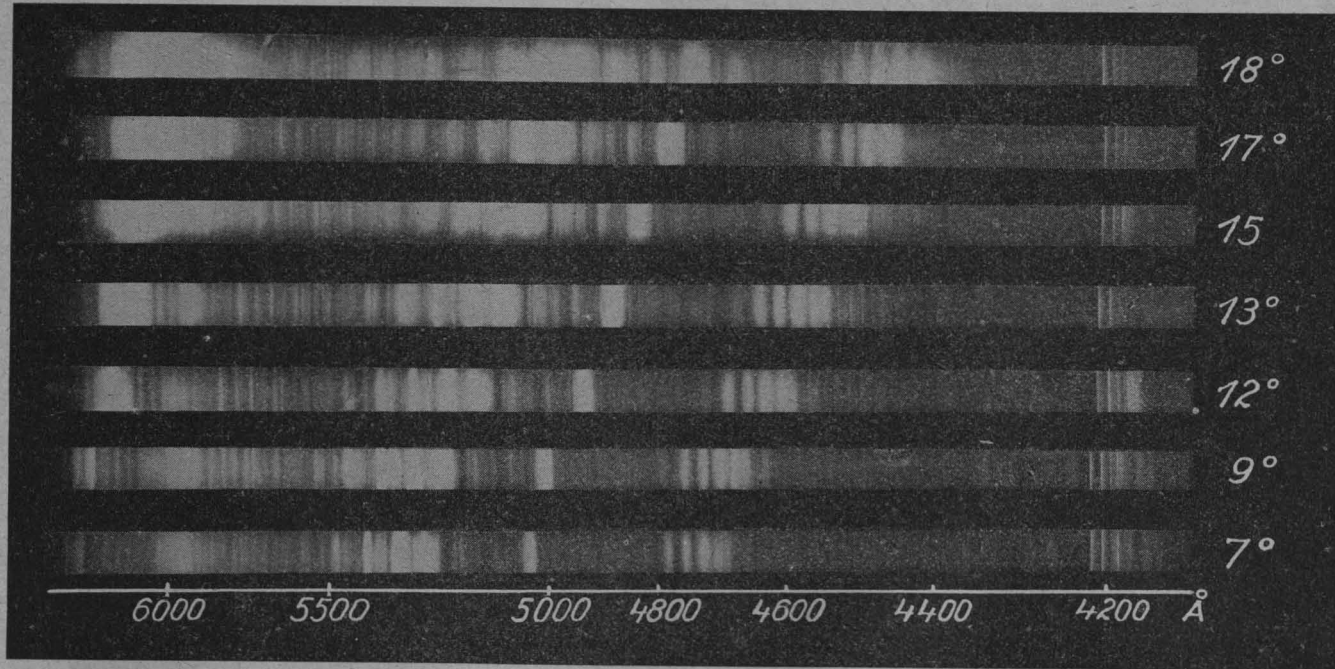


Abb. 4. Farbiger Kristall mit unsymmetrischen Liniengruppen. Photographisches Positiv, Reflektion unter 7° bis 18° gegen das Lot.



Erscheinung. Bei ihnen sind die Reflexionsgruppen so über das Spektrum verteilt, daß der Gesamteindruck „weiß“ entsteht und diese Kristalle sich nur durch ein erhöhtes Reflexionsvermögen für weißes Licht auszeichnen. Die zweite Gruppe umfaßt Kristalle, die zwar ein eng begrenztes Reflexionsgebiet haben, das sich jedoch bei höherer Auflösung als aus mehreren eng benachbarten Liniengruppen zusammengesetzt erweist (Abb.5). Die Zahl der hier einzuordnenden Kristalle ist wesentlich geringer als die der vorigen Gruppe. Die letzte Kategorie endlich bezeichnet Kristalle mit nur einem eng begrenzten Hauptmaximum und gut ausgebildeten Nebenmaximis (Abb.6). Ihr Anteil ist außerordentlich gering. Die beim Kristallisieren gefundenen Anzahlen der Gruppen 1, 2 und 3, zwischen denen im übrigen selbstverständlich alle Übergänge vorkommen, verhalten sich etwa wie 100:10:1.

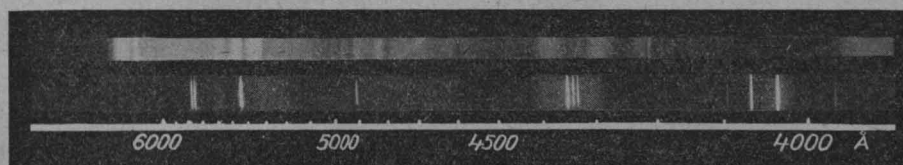


Abb. 5. Hauptmaxima aus wenigen nicht aufgelösten Liniengruppen, Nebenmaxima unregelmäßig und undeutlich. Photographisches Positiv, Reflexion unter  $36^\circ$  gegen das Lot.

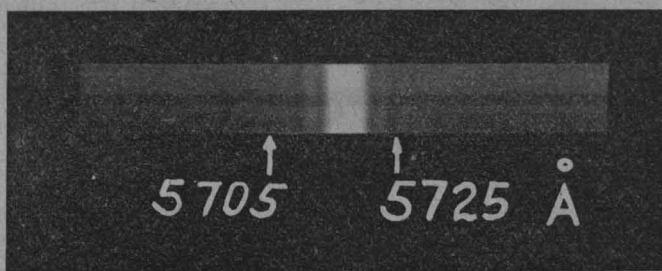


Abb. 6. Regelmäßiges, sehr schmales Reflexionsmaximum mit gut ausgebildeten Nebenmaximis. Photographisches Positiv, Reflexion unter  $6^\circ$  gegen das Lot.

Aus mehreren Kristallen der Gruppe 2 wurde der Verlauf von  $n(\lambda)$  bestimmt. Für zwei aufeinanderfolgende Reflexionsmaxima, die durch die von R.W. Wood angegebene Beziehung  $2hn = m_k \lambda_k$  verknüpft sind, gilt für die  $m$ -te Reflexion:

$$(m\lambda_1)^2 = C^2(n^2 - \sin^2\alpha) \quad (5a)$$

und für die  $(m+1)$ -te Reflexion:

$$(m+1)^2\lambda_2^2 = C^2(n^2 - \sin^2\alpha) + 2nC^2\xi^2. \quad (5b)$$

Darin ist  $\xi$  die Zunahme von  $n$  zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  und  $C$  eine Konstante. Durch Kombination aufeinanderfolgender Reflexionen läßt sich bei bekanntem  $n_D$  die Funktion  $n(\lambda)$  bestimmen. Dabei kommt in unserem Falle natürlich



nur die Wellenlängenabhängigkeit des mittleren Brechungsindex heraus. Das Ergebnis zeigt Abb. 7; eine Überprüfung mit der Hartmannschen Dispersionsformel fällt befriedigend aus.

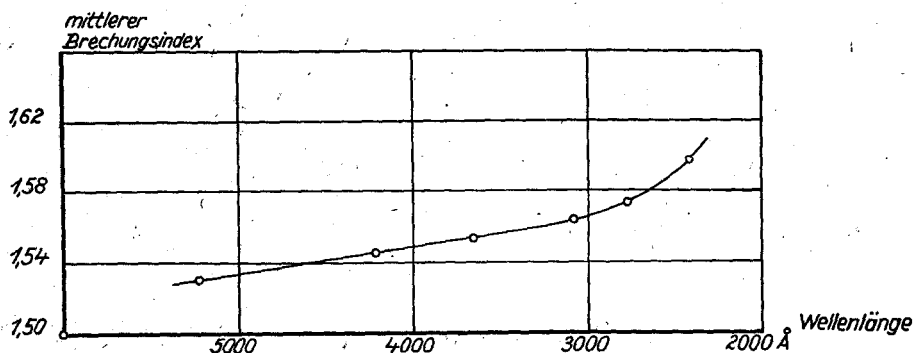


Abb. 7. Mittlere Dispersionskurve von  $\text{KClO}_3$  aus der Lage der Hauptmaxima unter Verwendung des Wertes  $\bar{n}_D = 1,520$ .

Unter Benutzung dieser Funktion  $n(\lambda)$  ergibt sich die Wellenlängenabhängigkeit im Rahmen der Meßgenauigkeit als mit den Rayleighschen Annahmen befriedigend übereinstimmend. Bei den Kristallen der zweiten Gruppe sind zwar Ansätze zu Nebenmaximis vorhanden, sie sind aber stets nur unvollkommen ausgebildet. Offenbar ist bei diesen Kristallen die „Gitterkonstante“ des Lamellensystems nicht über den ganzen Kristallbereich konstant. Das ist um so eher zu vermuten, als die Nebenmaxima in der Intensität gegenüber den Hauptmaxima stark zurücktreten. Die Nebenmaxima sind auch bei den Kristallen der Gruppe 3 nur dadurch zu erhalten, daß die Hauptmaxima stark überexponiert werden. Für nahezu senkrechten Einfall liefert die Theorie ein Intensitätsverhältnis zwischen Haupt- und erstem Nebenmaximum von 1 : 22. Durch stufenweises Belichten kann dieses Verhältnis im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit verifiziert werden. Die folgende Tabelle 1 gibt für zwei Kristalle das Verhältnis der vom Kristall reflektierten Intensitäten gegenüber einem frisch aufgedampften Silberspiegel an.

Tabelle 1

Kristall- Individuum	Intensität in relativen Einheiten				
	Silber- spiegel	Haupt- maximum	1. Neben- maximum, gerechnet	1. Nebenmaximum, gemessen	
				ob. Grenze	unt. Grenze
a	1	1/8	1/170	1/80	1/250
b	1	1/10	1/220	1/100	1/300

Die Untersuchung der letzten Gruppe, der „idealen Lamellenkristalle“, läßt es zu, aus dem Abstand der Nebenmaxima mittels Formel (4) die Zahl der beteiligten Lamellen und ihre Dicke zu bestimmen. Je regelmäßiger die Nebenmaxima ausgebildet sind, um so besser wird die Gesamtdicke durch die Summe der Dicke der einzelnen Lamellen erreicht. Die Zahl der Lamellen

kann  $10^3$  erreichen. Sind die Nebenmaxima unsymmetrisch zum Hauptmaximum verteilt, ist also nach dem Bild der Reflexionserscheinung anzunehmen, daß irgendwie geartete Unregelmäßigkeiten im Schichtgitter vorhanden sind, so ist die Lamellenzahl geringer, als nach der Dicke des Kristalles zu erwarten. Man kann rechnerisch zeigen, daß durch Schwankungen der Schichtdicke oder durch das Vorhandensein einzelner, eingesprengter Lamellen abweichender Dicke eine geringere Schichtenzahl vorgetäuscht wird. Die Durchrechnung der Intensität für den Fall kleiner Schwankungen der Lamellendicke um den arithmetischen Mittelwert führt zu

$$I = I_0 + \sum_{k=1}^{n=1} I_{1,k}. \quad (6)$$

Darin ist  $I_0$  die Intensität einer idealen Schichtung,  $n$  die Schichtenzahl und  $I_{1,k}$  die Intensitätsänderung durch die Abweichung der ersten bis  $k$ -ten Lamelle. Ist  $\Delta d$  die mittlere Dickendifferenz der Lamellen gegenüber dem arithmetischen Mittelwert, so verhält sich

$$\frac{I_{1,k}}{I_0} = \frac{n^2 - k^2}{n^2} \cdot \frac{\Delta d}{d}. \quad (7)$$

Der Schwerpunkt der Reflexion liegt sowohl für  $I_0$  wie für  $I_{1,k}$  bei derselben Wellenlänge, nur die Basisbreite der Hauptmaxima ist um so größer, je kleiner  $k$  ist. Damit verschieben sich die Nebenmaxima, und es entstehen Erscheinungen, die keine echten Nebenmaxima sind, sondern auf Interferenz echter Nebenmaxima beruhen. Die Schichtenzahl erscheint also geringer.

Über die gemessene Winkelabhängigkeit und die Periodizität der Maxima gibt Tabelle 2 einen guten Überblick. Wie man sieht, stimmen gerechnete und gemessene Werte gut überein.

Tabelle 2

Kristall Nr.	Ordnung	Winkel [°]	Wellenlänge	
			gerechnet [Å]	gemessen [Å]
8	1	19		5850
	2	19	3005	3020
14	6	0		5705
	7	0	4910	4890
	8	0	4330	4240
	6	20	5560	5550
	7	20	4805	4760
	8	20	4210	4105
18	1	25	5605	5550
		29	5530	5480
		33	5450	5410
		37	5365	5340
		41	5280	5275
		45	5195	5190
		49	5100	5090
		53	5005	4990

Bei idealen Lamellenkristallen mit einem Reflexionsgebiet, das  $10 \text{ \AA}$  nicht übersteigen darf, kann man Abweichungen der Interferenzerscheinung von den bisher beschriebenen beobachten, die durch Drehung des Kristalls in seiner Plattenebene aus der Richtung der längeren Diagonalen entstehen. In diesem Falle darf man nicht mehr mit einem mittleren Brechungsindex rechnen, denn jetzt tritt an jeder Lamellengrenze eine Aufspaltung in zwei reflektierte und zwei gebrochene Wellen ein, die dann den Kristall getrennt durchsetzen. Damit werden die Hauptmaxima aufgespalten, Abb. 8 zeigt diese Erscheinung an einem Kristall, der um  $10^\circ$  aus der Richtung der längeren Diagonale herausgedreht ist. Durch eine derartige, dem Betrage nach geringfügige Verdrehung können also Hauptmaxima verbreitert und Nebenmaxima untereinander verschmiert werden. Zu den gleichen Verschmierungen können vereinzelte größere Abweichungen der Lamellendicke führen. Dabei kann es sogar zu einer fast völligen Auslöschung kommen, wobei nur die Flanken des Hauptmaximums übrig bleiben.

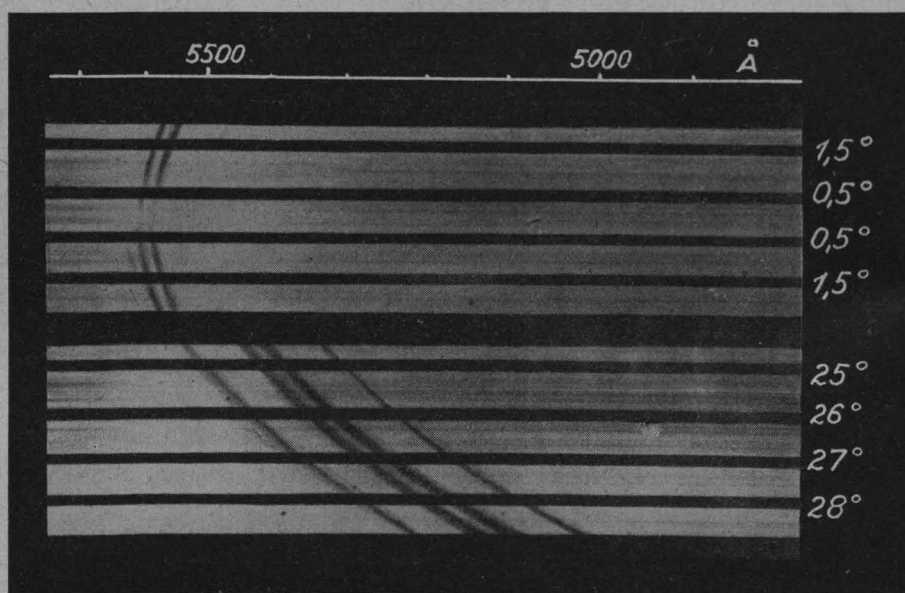


Abb. 8. Aufgespaltenes Hauptmaximum durch Beobachtung außerhalb der langen Diagonale. Photographisches Positiv, Durchsicht, Übersichtsaufnahme mit der Apparatur nach Abb. 1.

In polarisiertem Licht verändert sich der Charakter der Maxima in vielen Fällen völlig. Während in unpolarisiertem Licht sich das Reflexionsmaximum mit wachsendem Einfallswinkel stetig zu kürzeren Wellenlängen verschiebt, wird jetzt für bestimmte Einfallswinkel die Reflexion ausgelöscht. Diese in der Doppelbrechung des Kaliumchlorats begründete Erscheinung kann jedoch durch die hier zugrunde liegende Annahme eines isotropen Mediums mit einem mittleren Brechungsindex nicht erfaßt werden. Hierüber wird in einer in Kürze folgenden Arbeit von G. Becker<sup>6)</sup> Näheres berichtet werden. Eine einheitliche Deutung der ganzen Erscheinungen wird in einer weiteren, demnächst an anderer Stelle erscheinenden Arbeit versucht werden.

### 5. Statistische Überlegungen bei schwankender Lamellendicke

Es drängt sich die Frage auf, ob für das Zustandekommen der Interferenzerscheinungen unbedingte Gleichheit der Schichten zu fordern ist, oder ob ein gewisses Maß an Abweichungen zulässig ist, ohne die Interferenzerscheinung merklich zu stören. Um zu einer Untersuchung dieser Frage zu gelangen, werden folgende einschränkende Voraussetzungen gemacht.

a) Die einzelnen optischen Schichtdicken und damit auch die einzelnen Phasenverzögerungen schwanken um den arithmetischen Mittelwert  $\delta$  mit einer Abweichung  $\Delta_k$ , wenn  $k$  die laufenden Nummern der Schichten sind, so daß also  $\sum \Delta_k = 0$ .

b) Die Abweichungen  $\Delta_k$  seien so klein, daß bei einer Reihenentwicklung von  $e^{i2\Delta_k}$  das quadratische Glied bereits vernachlässigt werden kann. Ferner soll auch  $\sum_{k=1}^p \Delta_k$  stets von der gleichen Größenordnung klein sein, wie die  $\Delta_k$ . Mit anderen Worten, die  $\Delta_k$  sollen so verteilt sein, daß der Mittelwert, den man nur aus einem Teil aufeinanderfolgender Schichten bilden kann, bereits praktisch mit dem Mittelwert aller Schichten übereinstimmt. Es soll also eine echte statistische Streuung vorliegen. Damit sind Ausdrücke

der Form  $e^{i2\sum_{k=1}^p \Delta_k}$  bei der Reihenentwicklung ebenfalls nach dem linearen Glied abzuberechnen.

Weiter sei die folgende Abkürzung eingeführt, die eine kürzere formelmäßige Schreibweise gestattet.

$$\frac{e^{2i\delta} (d^{(n-2)} e^{i(n-2)2\delta} - 1)}{d e^{i2\delta} - 1} = A_1$$

$$\frac{d e^{i4\delta} (d^{(n-3)} e^{i(n-3)2\delta} - 1)}{d e^{i2\delta} - 1} = A_2$$

$$\frac{d^2 e^{i6\delta} (d^{(n-4)} e^{i(n-4)2\delta} - 1)}{d e^{i2\delta} - 1} = A_3$$

$$\text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---}$$

$$\frac{d^{n-2} e^{i(n-1)2\delta}}{d e^{i2\delta} - 1} = A_{n-1}.$$

Die Amplitude des reflektierten Lichtes in komplexer Schreibweise ist:

$$U = r_{\frac{1}{2}} d_1 [e^{i(2\delta + \Delta_1)} + d_2 e^{i(4\delta + \Delta_1 + \Delta_2)} + d_2^2 e^{i(6\delta + \Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3)} + \dots + d^{(n-2)} e^{i\left\{(n-1)2\delta + \sum_{k=1}^{n-1} \Delta_k\right\}}].$$

Nach der Reihenentwicklung nimmt diese Summe die Gestalt an:

$$U = r_{\frac{1}{2}} d_1 [e^{i2\delta} (1 + i\Delta_1) + d_2 e^{i4\delta} (1 + i\{\Delta_1 + \Delta_2\}) + d_2^2 e^{i6\delta} (1 + i\{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3\}) + \dots + d^{n-2} e^{i(n-1)2\delta} \left(1 + i \sum_{k=1}^{n-1} \Delta_k\right)].$$

Sie läßt sich in Summen von geometrischen Reihen zerlegen und zwar ergibt sich mit den vorher eingeführten Abkürzungen:

$$U = r_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d_1 [A_1 + i(\Delta_1 A_1 + \Delta_2 A_2 + \Delta_3 A_3 + \dots + \Delta_{n-3} A_{n-3} + \Delta_{n-2} A_{n-2} + \Delta_{n-1} A_{n-1})],$$

da wir vorausgesetzt hatten, daß wir Summanden mit Potenzen von  $\Delta_k^2$  vernachlässigen konnten, so ergibt sich für die Ausrechnung der Gesamtintensität:

$$2J = J_{21} + \sum_{k=1}^{n-1} (i A_1 \bar{A}_k \Delta_k - i \bar{A}_1 A_k \Delta_k) = 2J_1 + 2 \sum_{k=1}^{n-1} J_{1,k}.$$

Darin bedeutet  $J_1$  die Intensität der ungestörten Verteilung. Sämtliche Anteile der Intensität haben ihr Hauptmaximum für  $\delta = m\pi$ . Der Anteil  $2J_1$  ist stets positiv, die anderen positiv und negativ. Da die letzteren jedoch ihre Nebenmaxima in anderen Abständen vom Hauptmaximum und zwar in größerem Abstand haben, so kann eine Verschmierung des Verlaufes der Nebenmaxima eintreten. Es können sich „Geister“ bilden, die keine echten Nebenmaxima sind, sondern auf Interferenz von echten Nebenmaximis be-

ruhen. Auch wenn die  $\Delta_k$  größer sind, gilt dies, sofern nur  $\sum_{k=1}^p \Delta_k$  von derselben Größenordnung ist. Die Klarheit der Ausbildung der Nebenmaxima ist also ein Maß dafür, wie genau die Abstandskonstanten eingehalten werden.

Bei den in dieser Arbeit optisch untersuchten Kristallen muß die eingehaltene Grenze sehr eng sein. Das ist um so erstaunlicher, als die Abstandskonstanten der Kristalle untereinander um mehrere 100% differieren können.

Eine andere mögliche Art der Abweichung ist das vereinzelte Auftreten größerer Abweichungen von der Abstandskonstanten. Das bedeutet, daß einzelne Schichten um große Beträge abweichen, während die überwiegende Mehrheit den gleichen Abstand hat.

Die Durchrechnung für den Fall, daß ein solcher „Sprung“ eintritt, ergibt für die Amplitude:

$$A = \frac{r_{\frac{1}{2}}^{\frac{1}{2}} d_1 [e^{i2\delta} (d_2^p e^{i2\delta p} - 1) + d_2^p e^{i\{2(p+1)\delta + 2\varphi\}} (d_2^1 e^{i2q\delta} - 1)]}{d_2 e^{i2\delta} - 1}$$

wenn  $p + 1$  Schichten vor und  $q + 1$  Schichten nach dem Sprung vorhanden sind.

Hauptmaxima können wieder nur für den Fall eintreten, daß  $\delta = m\pi$  ist, müssen aber nicht eintreten; es kann sogar, wenn  $\varphi = \frac{\pi}{2}$  und  $q$  etwas größer als  $p$  ist, zu einer fast völligen Auslöschung des Hauptmaximums kommen. Es bleiben dann nur die Flanken des Hauptmaximums und einige Nebenmaximas übrig. Im allgemeinen entsteht durch einen Sprung mit beliebigem Phasenwinkel eine Unsymmetrie des Hauptmaximums und damit verbunden eine unsymmetrische Verteilung der Nebenmaxima. Dabei ist vernachlässigt, daß  $d$  geringfügig von 1 abweicht. Das Auftreten einer unsymmetrischen Verteilung der Nebenmaxima ist in den Fällen, wo nur ein Hauptmaximum erkennbar ist, wohl auf dieses Auftreten von Sprüngen im Aufbau des Schichten-

systems zurückzuführen. Diese Unsymmetrie ist erfahrungsgemäß nur bei wenigen Kristallen nicht vorhanden.

## 6. Zusammenfassung

Läßt man  $\text{KClO}_3$  aus der Lösung kristallisieren, so fallen stets einige der gebildeten monoklinen Kristallplättchen durch intensive Farbreflexe auf. Andere Autoren haben diese Beobachtung bereits als Interferenzerscheinung gedeutet, die auf geschichteten Aufbau der Plättchen aus Zwillingslamellen mit entsprechend der Orientierung wechselndem Brechungsindex zurückgeführt wird. In dieser Arbeit wurden die optischen Eigenschaften solcher Kristalle eingehend untersucht. Bis zu Einfallswinkeln von  $45^\circ$  ist die Übereinstimmung mit einer einfachen Gittertheorie befriedigend. Bei noch größeren Winkeln muß die Doppelbrechung von  $\text{KClO}_3$  berücksichtigt werden. Auch die im polarisierten Licht beobachteten Erscheinungen sind durch eine solche Theorie zu deuten, wie es G. Becker in einer demnächst erscheinenden Untersuchung getan hat. Die durch mögliche Gitterfehler bedingten Abweichungen werden ebenfalls diskutiert und erweisen sich als relativ unbedeutend. Die Frage, wie es zur Ausbildung dieser regelmäßigen Schichtung, die bis zu 1000 reflektierende Schichten ergibt, kommt, soll eingehender in einer weiteren Arbeit behandelt werden.

Zum Schluß erfüllen die Autoren eine angenehme Pflicht, indem sie der Braunschweigischen Wissenschaftlichen Gesellschaft für die finanzielle Unterstützung danken, die diese Untersuchungen ermöglicht hat.

## Literatur

- <sup>1)</sup> G. G. Stokes, Proc. Roy. Soc. **38** (1885) 174—185.
- <sup>2)</sup> Lord Rayleigh sen., Phil. Mag. **26** (1888) 256—265 und Sci. Pap. Vol. **3** (1887 bis 1892) 204.
- <sup>3)</sup> R. W. Wood, Phil. Mag. VI, **12**, 2 (1906) 67—70.
- <sup>4)</sup> Lord Rayleigh jun., Proc. Roy. Soc. London Sec. A, **102** (1922—23), 668—674.
- <sup>5)</sup> H. E. Buckley, Zs. f. Krist. **82** (1932) 31.
- <sup>6)</sup> G. Becker, Theorie der optischen Eigenschaften farbiger Kaliumchloratkrystalle unter Berücksichtigung der Doppelbrechung. Erscheint demnächst.

Braunschweig, den 10. 5. 1951

Physikalisches Institut der TH.